

T 2/9

2/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05776995 **Image available**

HARDENER COMPOSITION FOR EPOXY RESIN

PUB. NO.: 10-060095 [JP 10060095 A]

PUBLISHED: March 03, 1998 (19980303)

INVENTOR(s): HAYANO SATOSHI

KUSANO SHOJI

APPLICANT(s): ASAHI DENKA KOGYO KK [000038] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-222842 [JP 96222842]

FILED: August 23, 1996 (19960823)

INTL CLASS: [6] C08G-059/50; C08G-059/40

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

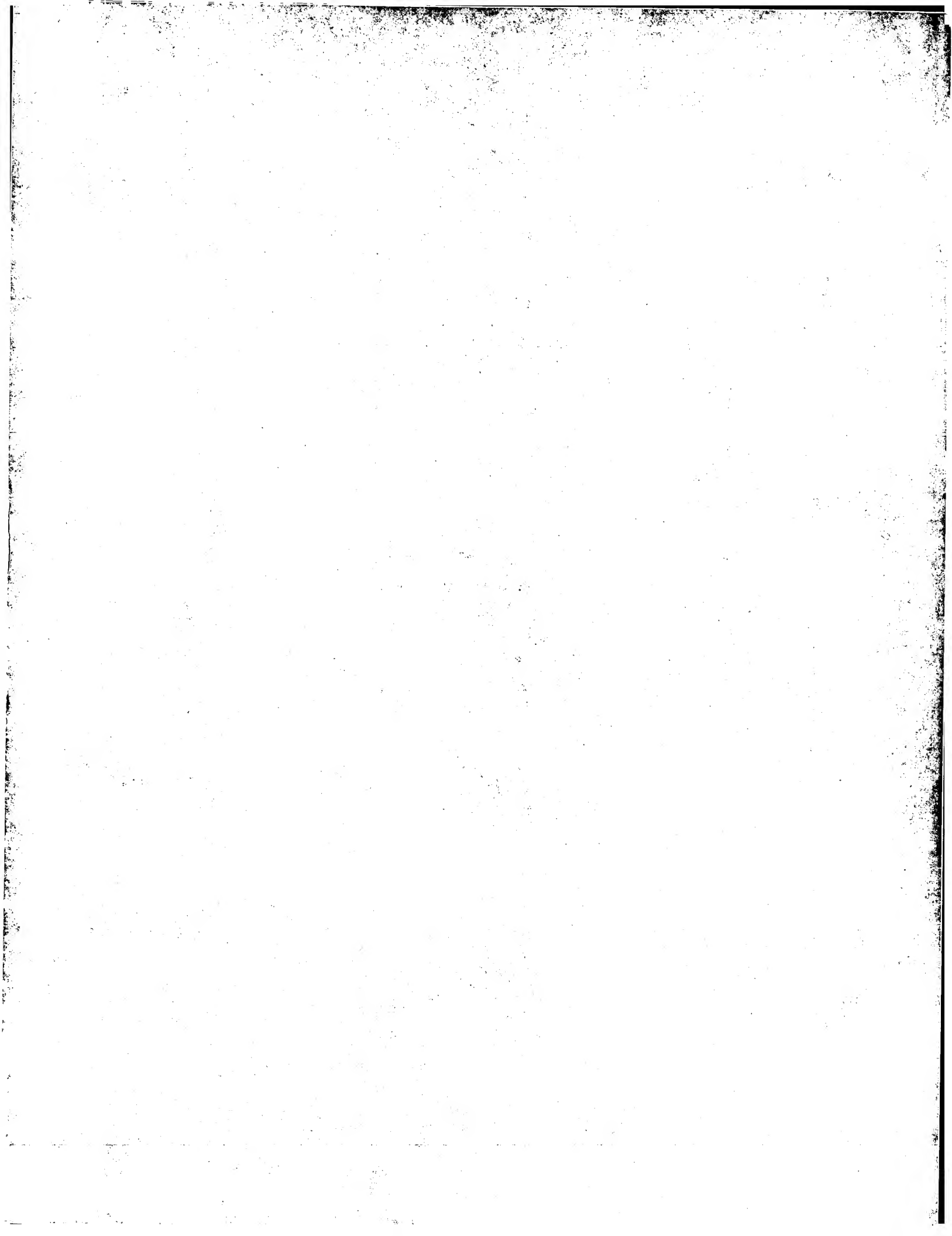
JAPIO KEYWORD:R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing an epoxy resin with excellent shelf stability, curing properties and adhesiveness simultaneously only by formulating a hardener, by using specific different ketimines in a prescribed weight ratio as the hardener.

SOLUTION: This composition comprises (A) 60-99wt.% of ketimine compound of a polyalkylenepolyamine of formula I (R(sup 1) and R(sup 2) are each H, a 1-6C alkyl or phenyl; A is a polyoxyalkylenedi- or triamine residue; (n) is 2 or 3) and (B) 40-1wt.% of a ketimine compound of an aliphatic amine of formula II (X(sup 1) and X(sup 2) are each a 2-6C alkylene; R(sup 3) to R(sup 6) are each R(sup 1); (m) is 0-4; when m>=1, imino in the formula II is reacted with an epoxy compound). The composition (Y) is added to an epoxy resin so as to give the ratio Ze/Ye of the epoxy equivalent (Ze) of the epoxy resin to the active hydrogen equivalent (Ye) of the composition Y of 1/0.6 to 1/1.4. The formulation ratio is preferable with respect to mechanical strength of the cured material of the epoxy resin and economic efficiency.

?



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60095

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/50	N J A		C 0 8 G 59/50	N J A
59/40	N H X		59/40	N H X

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-222842

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月23日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 早野 敏

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 草野 昭二

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

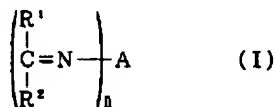
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化剤のみで保存性、硬化性および接着性を満足できるエポキシ樹脂用硬化剤組成物を提供すること。

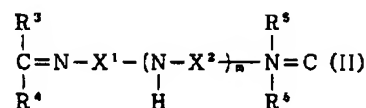
【解決手段】 本発明のエポキシ樹脂用硬化剤組成物は、(A) 下記〔化1〕の一般式 (I) で表されるポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン化合物60～99重量%と (B) 下記〔化2〕の一般式 (II) で表される脂肪族アミンのケチミン化合物40～1重量%とからなるものである。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 はH、C1～6のアルキル基、フェニル基で同一又は異種。Aはポリオキシアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレントリアミンの残基。nは2又は3。)

【化2】



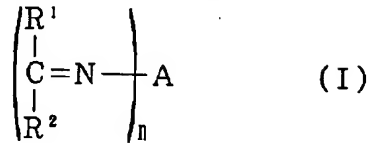
(式中、 X^1 、 X^2 は各々独立にC2～6のアルキレン基。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立にH、C1～6のアルキル基、フェニル基。mは0～4の整数。ただし、mが1以上のとき式 (II) 中のイミノ基はエポキシ化合物の少なくとも1種と反応したもの。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記〔化1〕の一般式(I)で表されるポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン化合物60～99重量%と(B)下記〔化2〕の一般式(I

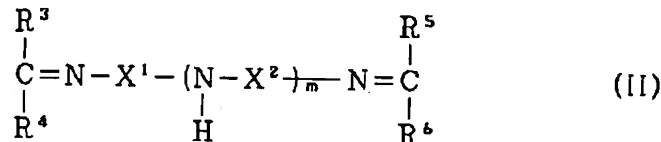
I)で表される脂肪族アミンのケチミン化合物40～1重量%とからなるエポキシ樹脂用硬化剤組成物。

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し同一でも異なってもよく、Aはポリオキシアルキレンジアミンまたはポリオキシアルキレントリアミンの残基を示し、nは2または3の整数を示す。)

【化2】



(式中、 X^1 および X^2 は各々独立に炭素原子数2～6のアルキレン基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、mは0～4の整数を表す。ただし、mが1以上であるときは式(II)中のイミノ基はエポキシ化合物の少なくとも1種と反応したものである。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂用硬化剤としてポリエーテル構造を有するケチミン化合物に他のケチミン化合物を併用したエポキシ樹脂用硬化剤組成物に関し、より詳細にはエポキシ樹脂用硬化剤としてポリエーテル構造を有するケチミン化合物を主成分として脂肪族ポリアミンの誘導体であるケチミン化合物を併用することで、保存安定性とタックフリー時間などの硬化性に優れたエポキシ樹脂用硬化剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】エポキシ樹脂および硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物は各種基材に対する接着性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性など多くの優れた特性を有しており、広い産業分野、特に、塗料、接着剤、表面改質剤の分野で賞用されている。

【0003】このエポキシ樹脂と硬化剤とからなるエポキシ樹脂組成物は、使用時に現場でエポキシ樹脂と硬化剤との二種類の液を混合する二液硬化型が通常用いられている。これは、始めから混合しておく保存時に粘度増加や硬化などの現象をおこして使用出来なくなるトラ

ブルを防止するためである。しかし、現場での混合が要求される二液硬化型は作業性に劣るため、一液硬化型のエポキシ樹脂組成物が望まれている。

【0004】一液硬化型エポキシ樹脂組成物の保存性を改善する方法として、化合物そのものには硬化剤としての働きはなく使用時に大気中の水分と反応して1級アミン化合物を生じるポットライフに優れた硬化剤として、ケチミン系の硬化剤が特開昭61-12723号公報、特開平3-195724号公報および特開平4-1220号公報に提案されている。

【0005】しかし、これまでに提案されてきたケチミン化合物では、アルキルアミンとケトンとを反応させたタイプの場合には保存性が不十分であった。また、特開平5-132541号公報には保存性に優れた硬化剤としてポリオキシアルキレンアミンとケトンとを反応させたタイプのケチミン化合物が提案されているものの、硬化時間が長過ぎて実用的でなかった。

【0006】また、特開平7-188634号公報には、変性シリコーン樹脂を主体とする樹脂組成物に変性シリコーン樹脂用触媒、エポキシ樹脂、ケチミン系硬化剤およびタック向上剤を添加することで、優れた保存性と接着性を両立させた一液硬化型エポキシ樹脂系粘接着

型接着剤を提供することが提案されている。このように、公知の方法では硬化剤のみで保存性と硬化性に優れた一液硬化型エポキシ樹脂組成物を調製することは困難であり、他の硬化性樹脂などと組み合わせる必要があり、またこのような方法ではエポキシ樹脂本来の物性が損なわれるという問題があった。

【0007】従って、本発明の目的は、硬化剤のみで保存性、硬化性および接着性を満足できるエポキシ樹脂用硬化剤組成物を提供することにある。

【0008】

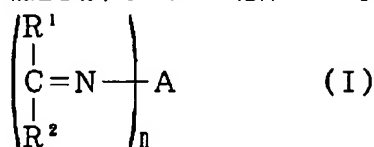
【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、ポリエーテル構造を有するケチミン化合

物とアルキルアミンから誘導されるケチミン化合物とを特定の重量比で併用することで、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0009】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、(A)下記〔化3〕(前記〔化1〕と同じ)の一般式(I)で表されるポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン化合物60～99重量%と(B)下記〔化4〕(前記〔化2〕と同じ)の一般式(II)で表される脂肪族アミンのケチミン化合物40～1重量%とからなるエポキシ樹脂用硬化剤組成物を提供するものである。

【0010】

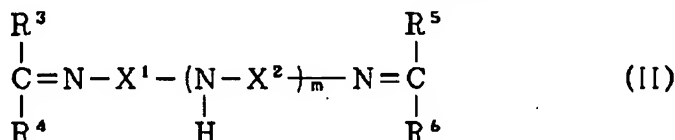
〔化3〕



(式中、 R^1 および R^2 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し同一でも異なってもよく、Aはポリオキシアルキレンジアミンまたはポリオキシアルキレントリアミンの残基を示し、nは2または3の整数を示す。)

【0011】

〔化4〕



(式中、 X^1 および X^2 は各々独立に炭素原子数2～6のアルキレン基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、mは0～4の整数を表す。ただし、mが1以上であるときは式(II)中のイミノ基はエポキシ化合物の少なくとも1種と反応したものである。)

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分である上記一般式(I)で表されるポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン化合物と、(B)成分である上記一般式(II)で表される脂肪族アミンのケチミン化合物において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ で示される炭素原子数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、

第二ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、第二ヘキシル、第三ヘキシル等が挙げられる。

【0013】また、上記一般式(I)におけるAがポリオキシアルキレンジアミン残基を表すときは、Aは下記〔化5〕の一般式(III)で表される。

【0014】

〔化5〕

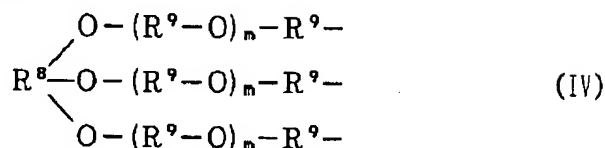


(式中、 R^7 は炭素原子数2～6の直鎖または分岐の単一のまたはnの数に応じ2種類以上のアルキレン基またはシクロアルキレン基を示し、nは2～100の実数を示す。)

【0015】また、上記一般式 (I) におけるAがポリオキシアルキレントリアミンの残基を表すときは、Aは下記〔化6〕の一般式 (IV) で表される。

【0016】

【化6】



(式中、 R^8 は脂肪族トリヒドロキシ化合物の残基を示し、 R^9 は炭素原子数2～6の直鎖または分岐の単一またはmの数に応じて2種類以上のアルキレン基またはシクロアルキレン基を示し、mは0～100の実数を示す。)

【0017】また、上記一般式 (II) における X^1 、 X^2 並びに上記一般式 (III)および (IV) における R^7 、 R^9 で表されるアルキレン基としてはエチレン、1, 2-プロピレン、1, 3-プロピレン、1, 4-ブチレン、ヘキサメチレン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン等の直鎖または分岐のアルキレン基があげられ、また、シクロアルキレン基としてはシクロヘキシレン基およびアルキル基で置換されたシクロヘキシレン基があげられ、m、nに応じて単一分内において同一でも異なっているもよい。

【0018】また、上記一般式 (IV) における R^8 としては、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの脂肪族トリヒドロキシ化合物、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトールモノ脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのモノメチルエーテルなどの酸素原子、硫黄原子、窒素原子、エステル結合などを有する脂肪族トリヒドロキシ化合物の残基が挙げられる。

【0019】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤組成物は、上記一般式 (I) で表されるケチミン化合物60～99重量%と上記一般式 (II) で表されるケチミン化合物40～1重量%との組成からなるケチミン化合物の混合物であり、該一般式 (I) で表される化合物が上記範囲の下限より少ないと保存安定性が乏しくなり、上記範囲の上限より多いと硬化時間が長過ぎて実用的でなくなる。

【0020】また、上記一般式 (II) で表されるケチミン化合物において、mが1以上であるときは、該ケチミン化合物が有するイミノ基はスチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m、p-クレジルグリシジルエーテル、p-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、パーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1, 6-ヘキサジオールグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、

1, 4-ブタンジオールグリシジルエーテルおよびネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種と反応したものである。このイミノ基の変性処理は保存安定性を向上するために必要となる。

【0021】本発明の硬化剤組成物が適用されるエポキシ樹脂としては、通常用いられる分子内に平均一個より多くのエポキシ基を有する化合物であればよく、その構造等に特に制限を受けることはないが、特に、分子内に平均一個より多くのグリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリジリアミノ基等のグリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0022】上記グリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂は、フェノール性またはアルコール性水酸基を周知の方法でグリシジルエーテル化して得られるものであり、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノ、ピロカテコール、フロログルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール (ビスフェノールF)、メチレンビス (オルソクレゾール)、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール (ビスフェノールA)、イソプロピリデンビス (オルソクレゾール)、テトラプロモビスフェノールA、ビス (ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (ヒドロキシフェニル) シクロヘキシルメタン、シクロヘキシリデンビスフェノール、チオビスフェノール、スルホビスフェノール (ビスフェノールS)、オキシビスフェノール、1, 3-ビス (4-ヒドロキシシキミル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシシキミル) ベンゼン、フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等の単核または多核多価フェノール類のポリグリシジルエーテルおよびエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のグリシジルエーテルがあげられる。

【0023】また、上記グリシジルエステル基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、マレイン酸、フマル

酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレート単独重合体または共重合体などがあげられる。

【0024】また、上記グリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、N、N-ジグリシジルアニリン、ビス(4-(N-メチル-N-グリシジルアミノ)フェニル)メタン等があげられる。

【0025】その他、本発明の硬化剤組成物は、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化サフラワール油、エポキシ化トール油等のエポキシ化天然油脂、ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合物等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物等にも有効に使用することができる。

【0026】これらのエポキシ樹脂は、単独または二種以上を混合して用いることができ、また、必要に応じて溶剤、モノエポキシ化合物等を加えることもできる。

【0027】本発明の硬化剤組成物の上記エポキシ樹脂に対する配合比は、エポキシ当量と硬化剤組成物の活性水素当量との比において、1/0.6~1/1.4が好ましく、1/0.8~1/1.1がより好ましい。本発明の硬化剤組成物が少ないと得られる硬化物の機械的強度が小さくなることがあり、本発明の硬化剤組成物が多過ぎると硬化速度は速くなるものの、経済的に不利になることがあるため、上記範囲内とするのが好ましい。

【0028】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤組成物は、上記のエポキシ樹脂の他、必要に応じて、通常用いられる硬化剤、変性シリコン樹脂および変性シリコン樹脂用触媒、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、充填剤、補強剤、顔料、染料、溶媒、可塑剤、均染剤、チキソトロピー剤、難燃剤、離型剤、脱水剤等の常用の添加剤を用いて、硬化性組成物とすることができる。

【0029】上記硬化性組成物は、適当な方法、例えば、刷毛塗り、ローラー、スプレー、ヘラ付け、プレス塗装、ドクターブレード塗り、電着塗装、浸漬塗装などの方法によって基体に塗布することによって、下塗りまたは中塗り塗料、充填剤、シール材、保護塗料、被膜材、シーリング材、モルタル、コーティング材などとして用いられる。

【0030】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではない。

【0031】〔実施例1〕エポキシ樹脂(EP-410)100重量部にケチミン化合物〔ケチミン(I)、(II)〕(下記〔表1〕に記載)をエポキシ等量/活性水素=1/1になるように添加して評価サンプルとした。サンプルを窒素置換後ガラス瓶に密封して50℃で7日および28日後の粘度変化を観察して、変化なしを○、粘度増加したものを△、ゲル化したものを×として貯蔵安定性を評価した。また、サンプルをスレート板に厚さ0.5mmで塗布し、20℃、湿度50%で1日後、2日後、3日後の塗面の中央を指先で静かにそっとこすってみて、塗面にすり跡が付かないものを○、すり跡が付くものを△、指先にベト付くものを×としてタックフリーを評価した。さらに、タックフリーと同じ条件で7日後、28日後の接着性を単軸式の接着強度試験機にて測定し、その時の接着界面の状態を観察した。界面で剥離したものを×、基材が破壊されたものを○、一部界面で剥離を生じて基材が破壊されたものを△とした。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0032】

【表1】

	比較例				実施例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
ケチミン (I)									
A ^{*1}	79	27		32	72	44			
B ^{*2}							53		
C ^{*3}								66	
D ^{*4}									49
ケチミン (II)									
1 ^{*5}		27	42		4	19		7	5
2 ^{*6}				32			7		
貯蔵安定性									
7 日	○	△	×	△	○	○	○	○	○
28 日	○	×	×	×	○	○	○	○	○
タックフリー									
1 日	×	○	○	○	○	○	○	○	○
2 日	△	○	○	○	○	○	○	○	○
3 日	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着性									
7 日	×	○	○	○	○	○	○	○	○
28 日	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0033】上記〔表1〕中の*1～*6はそれぞれ次のことを意味する。

- *1：ポリオキシプロピレンジアミン（分子量400）とメチルイソブチルケトンとの縮合物
- *2：ポリオキシプロピレントリアミン（分子量400）とメチルイソブチルケトンとの縮合物
- *3：ポリオキシエチレン／プロピレン（1／1）ジアミン（分子量400）とメチルイソブチルケトンとの縮合物
- *4：ポリオキシエチレンジアミン（分子量208）とメチルイソブチルケトンとの縮合物
- *5：ヘキサメチレンジアミンとメチルイソブチルケトンとの縮合物
- *6：ジエチレントリアミンとメチルイソブチルケトンとの縮合物にブチルグリシジルエーテルを滴下し、80～90℃で2時間反応させて得られたもの

【0034】上記各実施例および比較例から明らかなように、前記一般式（I）で表されるケチミン化合物のみでは保存性には優れるものの硬化性に乏しくタックフリー時間がながく十分な付着性が得られるまでに長い時間

を必要として実用的でない（比較例1）。前記一般式

（II）で表されるケチミン化合物単独では硬化性には優れるものの保存性に乏しく一液硬化型のエポキシ樹脂組成物を得るには不適當である（比較例3）。また、前記一般式（I）及び前記一般式（II）で表されるケチミン化合物の混合物を用いた場合において、本発明に係る前記重量比の範囲内で混合したものは、保存性と硬化性とを両立させている（実施例1～5）。これに対し、前記一般式（II）で表されるケチミン化合物の配合量が本発明に係る該重量比の範囲を越えて多くなると保存性において実用的でなくなる（比較例2及び4）。

【0035】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤組成物は、ポリエーテル構造を有するケチミン化合物と脂肪族アミン系のケチミン化合物との特定の重量比の組成物で、保存安定性、硬化時間、付着性に優れたものであり、一液硬化型エポキシ樹脂用硬化剤組成物として提供される。